

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
 United States Patent and Trademark  
 Office  
 Box PCT  
 Washington, D.C.20231  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 20 April 2000 (20.04.00)	
<b>International application No.</b> PCT/EP99/06576	<b>Applicant's or agent's file reference</b> WW 5515-PC Pt
<b>International filing date (day/month/year)</b> 07 September 1999 (07.09.99)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 19 September 1998 (19.09.98)
<b>Applicant</b> KLOHR, Erik-Andreas et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

17 March 2000 (17.03.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO          34, chemin des Colombettes          1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer          Claudio Borton</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	---

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference WW 5515-PC Pt	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/06576	International filing date (day/month/year) 07 September 1999 (07.09.99)	Priority date (day/month/year) 19 September 1998 (19.09.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC D21H 19/34, 19/52, C09D 101/26, 101/28		
Applicant WOLFF WALSRÖDE AG		

RECEIVED  
JUL 10 2001  
TC 1700

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 17 March 2000 (17.03.00)	Date of completion of this report 11 January 2001 (11.01.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/06576

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
 pages 1-23, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
 pages 1-7, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/06576

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-7	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-7	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations****1. Novelty**

The claims contain the wording "co-binder"; in light of the definition of optional components on page 6, line 21, it must be concluded with regard to the binding agent (lines 23-26) that a further binding agent need not be present (see also Claim 6).

Example 3 of US-A-2 759 853 (D1) describes aqueous formulations for coating paper that contain a sulfoethyl cellulose with a degree of substitution of 0.21 as well as a pigment (clay). This example is prejudicial to the novelty of the application's Claims 1, 2, and 5 (PCT Article 33(2)).

Example 6 of US-A-2 776 911 (D2) describes a paper coating containing a sulfoethyl cellulose (degree of substitution of 0.33) as well as a pigment (clay). This coating anticipates the novelty of the subject matter claimed in Claims 1, 2, 4, and 5 (PCT Article 33(2)).

Claim 1 of US-A-5 278 304 (D3) describes 1 methyl and ethyl sulfoethyl cellulose, and Example 10 describes hydroxypropyl sulfoethyl cellulose; the paragraph of

columns 3 and 4 describes their use as binders in the paper industry, for example, and their use in emulsion paints. Accordingly, Claim 3 does not appear to be novel.

Finally, the present Claim 6 claims a combination of water and the co-binder by itself, and Claim 7 claims the co-binder in a concentration of 0.1 to 30%.

The aqueous solution (D2, Example 6) that is mixed with the pigment is prejudicial to the novelty of said Claims 6 and 7 (PCT Article 33(2)).

It follows that there are currently no patentable claims.

## **2. Inventive step**

The closest prior art is represented by D1 as long as the present subject matter according to the claims is not clearly limited to brushing paints with a binding agent and additionally the special co-binders. In D1, paper is coated using a sulfoethyl cellulose.

Inventive step can be discussed as soon as novelty has been established.

## **3. Industrial applicability**

is established.

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 15 JAN 2001

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts WW 5515-PC Pt	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/06576	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 07/09/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 19/09/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK D21H19/34		
Anmelder WOLFF WALSRÖDE AG et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  17/03/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  11.01.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  De Waha, R  Tel. Nr. +49 89 2399 8306  

**I. Grundlage des Berichts**

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

**Beschreibung, Seiten:**

1-23                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-7                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                Nr.:
- ☐ Zeichnungen,              Blatt:

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/06576

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-7
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-7
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	

### 2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt



**Punkt V**

**Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit**

**1. Neuheit**

Die Ansprüche beinhalten die Formulierung "Cobinder"; im Lichte der Fakultativbestimmung auf Seite 6, Zeile 21 in Bezug auf das Bindemittel (Zeilen 23 - 26) muss darauf geschlossen werden dass ein weiteres Bindemittel nicht zwingend vorhanden sein muss (siehe auch Anspruch 6).

Beispiel 3 der US 2759853 (D1) beschreibt wässrige Formulierungen zur Papierbeschichtung beinhaltend eine Sulfoethylcellulose mit einem Substitutionsgrad von 0,21 sowie einem Pigment (clay). Dieses Beispiel steht der Neuheit der Ansprüche 1 , 2 und 5 der Anmeldung entgegen (Art 33(2) PCT).

Beispiel 6 der US 2776911 (D2) beschreibt eine Papierbeschichtung beinhaltend eine Sulfoethylcellulose (Substitutionsgrad 0,33) sowie ein Pigment (clay). Diese Beschichtung nimmt die Neuheit des Anspruchsgegenstandes der Ansprüche 1 , 2 , 4 und 5 vorweg (Art 33(2) PCT).

Anspruch 1 der US-5278304 (D3) beschreibt 1 Methyl- und Ethylsulfoethylcellulose, sowie in Beispiel 10 Hydroxypropylsulfoethylcellulose; der Absatz col 3/4 beschreibt deren Einstz als Binder z.B. in der Papierindustrie bzw zur Anwendung in Emulsionsfarben. Anspruch 3 scheint somit nicht neu zu sein.

Anspruch 6 der Anmeldung beansprucht letztendlich eine Kombination aus Wasser und dem Cobinder allein; Anspruch 7 den Cobinder in einer Konzentration von 0,1 bis 30%.

Die wässrige Lösung (Beispiel 6 der D2) welche mit dem Pigment vermischt wird, zerstört die Neuheit dieser Ansprüche 6 und 7 (Art 33(2) PCT).

Es liegen also zur Zeit keine patentfähigen Ansprüche vor.

## **2. Erfinderische Tätigkeit**

Der nächstliegende Stand der Technik ergibt sich, solange der Anmeldungsgegenstand laut Ansprüchen nicht klar auf Streichfarben mit einem Bindemittel und zusätzlich den speziellen Cobindern beschränkt ist, aus der D1. Dort wird Papier mit Hilfe einer Sulfoethylcellulose beschichtet.

Die erfinderische Tätigkeit wird zu diskutieren sein, sobald die Neuheit hergestellt ist.

## **3. Gewerbliche Anwendbarkeit.**

ist gegeben.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

09/787551

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>WW 5515-PC Pt</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/ 06576</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>07/09/1999</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>19/09/1998</b>
Anmelder <b>WOLFF WALSRÖDE AG et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 02 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.



Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3.



Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D21H19/34 D21H19/52 C09D101/26 C09D101/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D21H C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 759 853 A (SMITH, J.W. ) 21. August 1956 (1956-08-21) Spalte 2, Zeile 37 - Zeile 45 Spalte 4, Zeile 53 - Zeile 75	1, 2, 4, 5, 7
Y	---	1-4
X	US 2 776 911 A (GREGORY, G.P.) 8. Januar 1957 (1957-01-08) Beispiel 6	1, 2, 4, 5, 7
A	das ganze Dokument	1-7
Y	---	
Y	US 5 278 304 A (KNIEWSKE REINHARD ET AL) 11. Januar 1994 (1994-01-11) Spalte 3, Zeile 8 - Spalte 4, Zeile 1	1-4
A	---	
A	EP 0 601 404 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 15. Juni 1994 (1994-06-15) das ganze Dokument	1-4
	-----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Januar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bernardo Noriega, F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/06576

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2759853	A	21-08-1956	NONE	
US 2776911	A	08-01-1957	NONE	
US 5278304	A	11-01-1994	DE 4113892 A CA 2067015 A DE 59206727 D EP 0511540 A JP 5178901 A	29-10-1992 28-10-1992 14-08-1996 04-11-1992 20-07-1993
EP 0601404	A	15-06-1994	DE 4241289 A AT 159535 T CN 1093372 A,B DE 59307567 D FI 935467 A JP 6211901 A US 5455341 A	09-06-1994 15-11-1997 12-10-1994 27-11-1997 09-06-1994 02-08-1994 03-10-1995

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : D21H 19/34, 19/52, C09D 101/26, 101/28</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/17449 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. März 2000 (30.03.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06576 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. September 1999 (07.09.99) (30) Prioritätsdaten: 198 42 962.2 19. September 1998 (19.09.98) → DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WOLFF WALSRODE AG [DE/DE]; D-29655 Walsrode (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLOHR, Erik-Andreas [DE/DE]; Kirchboitzen 146, D-29664 Walsrode (DE). MÜLLER, Volkhard [DE/DE]; Am Habichtskamp 43, D-29699 Bomlitz (DE). KIESEWETTER, René [DE/DE]; Dietrich-Bonhoeffer-Weg 2, D-29683 Fallingb. (DE). RAMTHUN, Jürgen [DE/DE]; Binsenberg 1, D-51469 Bergisch Gladbach (DE). (74) Anwalt: PETTRICH, Klaus-Günter, Bayer Aktiengesellschaft, D-51368 Leverkusen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>
<p>(54) Title: AQUEOUS FORMULATION FOR SURFACE PREPARATION OF PAPER AND CARDBOARD (54) Bezeichnung: WÄSSRIGE FORMULIERUNG FÜR DIE OBERFLÄCHENPRÄPARATION VON PAPIER UND KARTON (57) Abstract An aqueous formulation for surface preparation of paper and cardboard, comprising a polysaccharide-based co-binder, characterized in that the co-binder contained in said formulation is a water-soluble cellulose derivative that is etherified with sulphoethyl groups. (57) Zusammenfassung Wässrige Formulierung zur Oberflächenpräparation von Papier und Karton mit einem Cobinder auf Polysaccharidbasis, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierung als Cobinder ein wasserlösliches, mit Sulfoethylgruppen veretheretes Cellulosederivat enthält.</p> <p>WW 55-15</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss der PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### Wäßrige Formulierung für die Oberflächenpräparation von Papier und Karton

Die Erfindung betrifft den Einsatz von wasserlöslichen Sulfoethylcelluloseethern, wie z.B. Sulfoethylcelluloseether, Carboxymethyl-Sulfoethylcelluloseether, Hydroxyethyl-Sulfoethyl-celluloseether, Methyl-Sulfoethylcelluloseether, Hydroxypropyl-Sulfoethyl-celluloseether sowie entsprechend hydrophob-modifizierte Sulfoethylcellulosemischether als Cobinder für wäßrige Formulierungen zur Oberflächenpräparation von Papier und Karton. Entsprechende Formulierungen werden auch als Streichfarben bezeichnet.

Wasserlösliche Polyvinylalkohole, Polyacrylamide, Polyacrylate, Alginate, Stärken, Chitosane, Stärkeether, modifizierte Stärkeether, nicht-ionische Celluloseether, wie z.B. Methylcelluloseether, Hydroxyethylcelluloseether und Hydroxypropylcelluloseether sowie hydrophob-modifizierte Celluloseether, ionische Celluloseether, wie z.B. Methyl-, Carboxymethylcelluloseether (CMC) und Carboxymethylcelluloseether, werden seit langem als Cobinder für pigmenthaltige Streichfarben zur Beschichtung von Papier und Karton verwendet (siehe DE 16 21 694, EP 0 399 775, US-PS 4 994 112, EP 0 382 576, US-PS 5 080 717).

Die als Cobinder verwendeten Produkte haben die Aufgabe, die für den Beschichtungsvorgang erforderliche Rheologie der Streichfarbe zu steuern und eine gleichmäßige Beschichtung der Papier- bzw. Kartonoberfläche zu garantieren. Es ist bekannt, daß bei Einsatz von Celluloseethern, insbesondere Carboxymethylcelluloseethern, die für den Beschichtungsvorgang erforderlichen Eigenschaften über den Polymerisationsgrad der Ausgangscellulose sowie den Substitutionsgrad des Celluloseethers eingestellt werden können.

Neben der Einstellung der vom jeweiligen Auftragsaggregat abhängigen Rheologie haben die Cobinder in pigmenthaltigen Streichfarben ferner die Aufgabe, ein Wegschlagen der Streichfarbe während des Beschichtungsvorgangs zu verhindern und



eine problemlose Verarbeitung der Farben sicherzustellen. Der Verbesserung der Wasserrückhaltung kommt hierbei eine besondere Bedeutung zu, weil dadurch unzulässige Konzentrationserhöhungen der Streichfarbe beim Beschichtungsvorgang vermieden und damit längere Laufzeiten bzw. geringere Maschinenstillstände bei

5 geringeren Abrißquoten eingestellt werden können. Darüber hinaus können gleichmäßigere, also qualitativ höherwertige Beschichtungen garantiert werden, da durch das kontrollierte Penetrieren der in den Streichfarben enthaltenen Additive in das Rohpapier während des Beschichtungsvorganges bzw. während der Trocknung Migrationsvorgänge von Streichfarbenbestandteilen im Strich reduziert werden

10 können (siehe J.S. Malik, J.E. Kline, Tappi 1992, Coating Conference Proceedings Tappi-Press, Atlanta, S. 105 bis 113).

Gemäß dem Stand der Technik läßt sich die Rheologie von Streichfarben u. a. durch die Art und Menge an Pigment (z.B. Kreide und/oder Kaolin) sowie den Binder bzw.

15 Cobinder (z.B. CMC) gezielt einstellen. Bei Einsatz von CMC als Cobinder können verbesserte Werte für das dynamische Wasserabgabevermögen der Streichfarbe bzw. die Qualität der Oberflächenbeschichtung der Papiere durch mengenmäßige Erhöhung des Anteils an Cobinder oder aber durch Bereitstellung einer CMC mit einem höheren Substitutionsgrad durch Carboxymethylgruppen von ca. 1 oder darüber

20 erhalten werden. Diese Möglichkeiten sind jedoch mit wirtschaftlichen Nachteilen sowohl für den Hersteller der CMC als auch für den Papierveredler selbst verbunden, da sich die verbesserten Eigenschaften nur durch den Einsatz größerer Mengen an Rohstoffen (Lauge, Chloressigsäure) bzw. längeren Reaktionszeiten bei der Alkalisierung oder Veretherung der Cellulose einstellen lassen.

25

Zu verbesserten Werten für das dynamische Wasserabgabevermögen der Streichfarbe gelangt man auch dadurch, daß man das Molekulargewicht bzw. die Viskosität der verwendeten CMC erhöht. Hochmolekulare Carboxymethylcelluloseether sind allerdings nur begrenzt verarbeitbar, da ein all zu hoher Viskositätsanstieg in der Streich-

30 farbe vermieden werden muß, weil es sonst zu Verarbeitungsproblemen in Form von Rakelstreifen, Bahnabrissen u. ä. kommen kann. Bei Einsatz hochviskoser Carboxy-

methyleelluloseether zur Streichfarbe können daher in der Regel nur niedrigkonzentrierte CMC-Lösungen verarbeitet werden. Hiermit sind jedoch wiederum Verschlechterungen bei der Qualität der gestrichenen Papiere verbunden (z.B. Rückgang der Papierweiße u. a.). Erfolgt die Zugabe hochmolekularer Cobinder in Form wäßriger Lösungen, kommt es darüber hinaus zu einem unerwünschten hohen Eintrag von Wasser zur Pigmentstreichfarbe. Niedrigere Feststoffgehalte der Pigmentstreichfarbe bzw. verlängerte Trocknungszeiten der beschichteten Papier- oder Kartonbahn und damit höhere Energiekosten für den Anwender bei mengenmäßig geringeren Papierdurchsätzen sind die Folge.

10

Der Trend zu immer höheren Maschinengeschwindigkeiten sowie die Tendenz, in verstärktem Maße mit Calciumcarbonat ein Pigment einzusetzen, dessen Einsatz ohne das bislang noch oftmals mitverwendete Kaolin zu einer deutlich schlechteren Wasserrückhaltung der Streichfarbe führt, machen die Notwendigkeit deutlich, qualitativ verbesserte Produkte mit niedrigerem dynamischen Wasserabgabevermögen bereitzustellen. Der Zusatz eines derart verbesserten Cobinders zur Pigmentstreichfarbe sollte darüber hinaus nicht mit unzulässigen Viskositätserhöhungen der Farbe einhergehen. Ferner soll durch den Eintrag neuartiger Cobinder die Qualität des beschichteten Papiers nicht verschlechtert werden.

20

Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Einsatz von alkylsulfonierten und hydroxyalkylsulfonierten, Carboxy-Polysacchariden oder Mischethern wie z.B. Sulfoethylcellulosederivaten, insbesondere Sulfoethylcelluloseethern (SEC), Carboxymethyl-Sulfoethylcelluloseethern, Methyl-Sulfoethylcelluloseethern, Methyl-Hydroxyethyl-Sulfoethylcelluloseethern, Methyl-Hydroxypropyl-Sulfoethylcelluloseethern, Ethyl-Sulfoethylcelluloseethern, Hydroxyethyl-Sulfoethylcelluloseethern und Hydroxypropyl-Sulfoethylcelluloseethern als Cobinder die Qualität von Streichfarben verbessert. Es wurde gefunden, daß Streichfarben, die Cobinder auf Basis Sulfoethylcellulose enthalten, bei gleichem Feststoffgehalt und gleicher Viskosität niedrigere Werte für das dynamische Wasserabgabevermögen bei gleichzeitig verbesserter Rheologie zeigen, als Streichfarben mit CMC als Cobinder. Darüber hinaus

30

führt der Einsatz von hydrophob-modifizierten Sulfoethylcellulosemischethern, wie z.B. Hydroxypropyl-Sulfoethyl-celluloseether, zu einer Verbesserung der Qualität des Papiers beim Bedrucken.

5 Dieser Effekt ist u.a. eine Funktion des Rohstoffes, des Sulfoalkylierungsreagenzes sowie der Höhe des durch die Sulfoalkylgruppe festgelegten Substitutionsgrades (DS). Als Rohstoffe werden vorzugsweise Hetero- und Homo-Polysaccharide, wie z.B. Cellulosen (z.B. Cellulosechemiezellstoffe, Linters-, Rohlinters-, Nadelholzsulfit-, Nadelholzsulfat- und/oder Laubholzzellstoffe), Galaktomannane (Guar, Johan-

10 nisbrotkernmehl), Stärken (Mais-, Kartoffel-, Weizenstärken u.ä.) sowie deren Hydrolysate bzw. enzymatisch, thermisch und/oder oxidativ abgebaute Produkte, Pektine, Carraghenane, Alginate, Xanthan, Hemicellulosen, Chitin und Chitosane beansprucht. Ferner werden auch sulfoalkylmodifizierte Proteine, wie z.B. Gelatine u.ä. beansprucht.

15 Die mittleren Molekulargewichte  $[M_w]$  (Viel-Winkel-Laserlichtstreuphotometer DAWN, Fa. Wyatt) der erfindungsgemäß beanspruchten sulfoalkylierten Polysaccharidether liegen bei max.  $10^8$   $[g \cdot mol^{-1}]$ , vorzugsweise bei max. 200.000  $[g \cdot mol^{-1}]$ .

20 Als sulfoalkylgruppenübertragende Reagentien werden die üblicherweise in der Literatur beschriebenen Verbindungen, wie z.B. Chlormethylsulfonsäure, Chlorethansulfonsäure, Chlorpropansulfonsäure, 1,3-Propansulfon, Vinylsulfonsäure oder Natrium-Vinylsulfonsäure o.ä. beansprucht.

25 Die Herstellung und Konfektionierung der erfindungsgemäß beanspruchten sulfoalkylierten Polysaccharidether erfolgt in der dem Fachmann allgemein bekannten Weise. Die sulfoalkylierten Polysaccharidether können als Monosaccharidether als Pulver, Granulat oder als Suspension zur Streichfarbenformulierung zugegeben werden. Aus technologischen oder ökonomischen Gründen kann es erforderlich sein, die

30 Monoether in weiteren Syntheseschritten mit herkömmlichen lang- oder kurzkettigen alkyl- bzw. alkyl-aryl-, carboxyalkyl- oder hydroxyalkylgruppenübertragenden Re-

gentien, wie z.B. Methylchlorid, Ethylchlorid oder langkettigen Glycidylethern, Chlor- oder Bromkohlenwasserstoffen mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen; Chloressigsäure oder Natrium-Chloressigsäure; Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid, weiter zu binären oder ternären Mischethern umzusetzen.

5

Ebenso ist es möglich, physikalische Abmischungen der erfindungsgemäß beanspruchten Monoether oder der binären oder ternären Mischether mit herkömmlichen wasserlöslichen, unmodifizierten Polysacchariden, wie z.B. Stärken, Alginaten oder Galaktomannanen, oder wasserlöslichen, modifizierten Polysacchariden, insbesondere Polysaccharidethern, wie z.B. Stärkeethern (z.B. Carboxymethylstärke, Methylstärke, Ethylstärke, Hydroxyethylstärke, Hydroxypropylstärke), Celluloseethern (z.B. Methylcellulose, Ethylcellulose, Methylhydroxyalkylcellulose, Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose, Carboxymethyl-Hydroxyethylcellulose u.a.), Galaktomannanethern (z.B. Carboxymethylguar, Hydroxypropylguar)

10 einzusetzen.

15

Die Einsatzmenge des erfindungsgemäß beanspruchten Cobinders oder der erfindungsgemäß beanspruchten physikalischen Abmischung in der Streichfarbenformulierung unterliegt keinen Beschränkungen. Sie wird jedoch üblicherweise von technischen (Viskosität) oder ökonomischen Faktoren abhängig gemacht. Üblicherweise

20 liegt der Anteil an zur Streichfarbe zugesetztem Cobinder bei max. 10 Teilen bezogen auf 100 Teile Pigment, insbesondere bei max. 2 Teilen, vorzugsweise bei max. 1 Teil.

Bei der Verwendung von Cobindern auf Cellulosebasis als Additiv für pigmenthaltige Streichfarben sind vorzugsweise solche Celluloseether einzusetzen, die möglichst hohe Lösungsqualitäten besitzen. Gelteilchen, Fasern und Stippen können zu Verstopfungen von Filtern und Sieben führen. Sofern sich gröbere, wasserunlösliche Cellulosepartikel unter dem Streichaggregat festsetzen, kann es zu Rakelstreifen bzw.

25 Bahnabrissen kommen. Es ist daher erforderlich, Celluloseether einzusetzen, die gelkörper-, faser- und stippenfrei in Wasser löslich sind. Die Wasserlöslichkeit von

30

Celluloseethern wird üblicherweise über die Höhe der Substitution der Veretherungskomponenten eingestellt.

Bei den erfindungsgemäß beanspruchten und weiter unter beispielhaft beschriebenen Celluloseethern bezeichnet der „DS“ (degree of substitution) die Durchschnittszahl der in der Cellulose substituierten Hydroxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit. Erfindungsgemäß ist es vorteilhaft, wenn bei den eingesetzten Celluloseethern der DS durch Sulfoethylgruppen kleiner als 1,2 ist. Dem Fachmann ist bekannt, daß zur Herstellung einer wasserlöslichen CMC ein Substitutionsgrad von ca. 0,4 bzw. zur Herstellung einer wasserlöslichen, nicht weiter substituierten SEC die Höhe der Substitution mindestens bei ca. 0,2-0,3 liegen muß. Für erfindungsgemäße wäßrige Formulierungen mit SEC ohne weitere Substituenten beträgt der DS der SEC vorzugsweise 0,2 bis 0,9, insbesondere 0,3 bis 0,75. Zur Herstellung faserfreier Lösungen ist der Substitutionsgrad in der Regel deutlich höher (siehe EP 0 319 867). Bei Mischethern, die Sulfoethylgruppen enthalten, liegt der zur Erzielung der Wasserlöslichkeit erforderliche Substitutionsgrad durch Sulfoethylgruppen deutlich niedriger. Für die in den erfindungsgemäßen Formulierungen eingesetzten Mischether beträgt der Substitutionsgrad (DS) durch Sulfoethylgruppen vorzugsweise 0,05 bis 0,9, insbesondere 0,01 bis 0,8 und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,7.

Die erfindungsgemäße wäßrige Formulierung kann ein oder mehrere Hilfsmittel nach dem Stand der Technik, vorzugsweise aus der Gruppe der Dispergierhilfsmittel (insbesondere Polyphosphate, Polyacrylate), Bindemittel (insbesondere Stärke und Stärkeether, Casein, Polymerdispersionen auf Basis Butadien-Styrol, Acrylsäureester-Styrol, Acrylsäureester-Vinylacetat, Vinylacetat-Ethylen sowie Mischpolymerisate obiger Produkte mit Acrylnitril), Schaumbekämpfungsmittel (insbesondere Emulsionen tierischer oder pflanzlicher Fette, Silikonemulsionen oder höhere Alkohole sowie deren Ester), optische Aufheller sowie Akzeptoren hierfür (insbesondere Polyvinylalkohole, Casein, CMC), Nuancierfarbstoffe (insbesondere Pigmentfarbstoffe, substantive und basische Farbstoffe) zur Einstellung des Farbortes, Produkte zur Erhöhung der Wasserbeständigkeit (insbesondere Melamin- und Harnstoffharze.

Glyoxal, Epoxidharze) und/oder Hilfsmittel, die für die Endausrüstung des gestrichenen Papiers erforderlich sind (insbesondere Calcium-, Natrium- oder Ammoniumstearat, Wachsdispersionen, Polyglykole und Polyethylendispersionen) enthalten. Als Pigmente in pigmenthaltigen Streichfarben kommen die dem Fachmann  
5 . . . geläufigen Rohstoffe, wie Kaolin, natürliches Calciumcarbonat, Talkum, Satinweiß, gefälltes Calciumcarbonat, Titandioxid, Aluminiumhydroxid, Gips, Bariumsulfat, Kunststoff- bzw. Plastikpigmente allein oder als Abmischung in trockener oder in bereits vordispersierter Form (sog. Slurry-Form) zum Einsatz.

10 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die wäßrige Formulierung ein sogenanntes Leimungsmittel, welches den Cobinder in einer pigmentfreien Formulierung, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren der obengenannten Hilfsmittel, enthält. Vorzugsweise handelt es sich dabei um eine wäßrige Lösung, die den Sulfoethylcelluloseether in einer Konzentration von 0,1 bis 30 %, insbesondere 0,1  
15 bis 15 %, enthält.

Die in den Beispielen verwendeten Cobinder wurden als hochkonzentrierte, wäßrige Lösungen der Pigment-Slurry hinzugegeben. Die wäßrigen Lösungen der erfindungsgemäß beanspruchten Sulfoethylcellulosederivate besitzen alle hohe Transmissionswerte von  $T > 95 \%$  (2 gew.-%ige, wäßrige Lösung, Wellenlängen des eingesetzten  
20 Lichtes  $\lambda = 550 \text{ nm}$ , optische Weglänge der Küvette = 10 mm) [Hitachi- Spektralphotometer, Modell 101, Hitachi Ltd. Tokio-Japan). Die Einstellung niedriger Fasergehalte von  $< 1 \%$  kann so garantiert werden.

25 Zur Bestimmung der dynamischen Wasserabgabe, der Rheologie und der Immobilisierung der Streichfarben wird eine dynamische Meßmethode verwendet, wie sie in der Literatur beschrieben wird (siehe Das Papier 50 (1996), Nr. 3, 97 ff).

Für die weiter unten beschriebenen Versuche werden die in Tabelle 1 bezeichneten  
30 Celluloseether verwendet. Die Herstellung der erfindungsgemäß beanspruchten Sul-

foethylcellulosederivate ist literaturbekannt (siehe US-A 2 811 519; US-PS 4 972 007; EP 0 319 865 A2).

**Tabelle 1: Kenndaten der zur Bestimmung der Wasserrückhaltung verwendeten Produkte**

Nr.	Muster-Nr.	Produkt	Viskosität [mPa.s] <sup>1)</sup>	MS <sup>2)</sup>	DS <sup>2)</sup>	pH <sup>3)</sup>	Bemerkung
1	Walocel CRT 5 G <sup>4)</sup>	Carboxymethyl- cellulose	990		0,77	10,3	Referenzmuster
2	SEC 1	Sulfoethylcellulose	805	-	0,70	8,6	Erfindung
3	SEC 2	Sulfoethylcellulose	843	-	0,48	7,0	Erfindung
4	SEC 3	Sulfoethylcellulose	823	-	0,49	6,3	Erfindung
5	SEC 4	Sulfoethylcellulose	1408	-	0,41	6,9	Erfindung
6	SE-Guar	Sulfoethylguar	1294	-	0,49	7,5	-
7	CM-Guar	Carboxymethylguar	1542	-	0,59	6,4	Referenzmuster für Guarether
8	HPSE-Guar	Hydroxypropyl- sulfoethylguar	814	0,95	0,1	8,3	-
9	HPSEC	Hydroxypropyl- sulfoethylcellulose	852	2,0	0,18	6,0	-

<sup>1)</sup> Brookfield RVT, 100 UpM, T = 25°C, atro, Soll-Viskositätsbereich: 800 -

1600 mPa.s (c = 10 %) für Walocel CRT 5 G und entsprechende Muster

<sup>2)</sup> Durchschnittlicher Substitutionsgrad durch Sulfoethyl-, Carboxymethyl- [DS]  
und Hydroxypropylgruppen [MS]

<sup>3)</sup> pH-Wert an 10 %igen, wäßrigen Lösungen

<sup>4)</sup> Handelsware der Wolff Walsrode AG

Die in Tabelle 1 bezeichneten Produkte werden in eine Streichfarbe mit Kaolin und Kreide als Pigment nach der in Tabelle 2 aufgeführten Standardformulierung eingearbeitet. Das rheologische Verhalten sowie die Anfangs-Wasserabgabe nach einer dynamischen Meßmethode werden untersucht. Als Standardformulierung wird

zunächst die in Tabelle 2 aufgeführte Rezeptur verwendet. Eine Beschränkung auf die hier bezeichneten Rezepturbestandteile ist damit jedoch nicht verbunden.

**Tabelle 2: Standard-Streichfarbenformulierung für Untersuchungen zum Wasserabgabevermögen**

Rezepturbestandteile	Feststoffgehalt [%]	Menge in der Farbe [g]
Kaolin <sup>1)</sup>	99	30
Kreide <sup>2)</sup>	99	70
Latex-Binder <sup>3)</sup>	50	12
Cobinder (siehe Tabelle 1)	99,5	0,3
optischer Aufheller <sup>4)</sup>	100	0,35
Satingagehilfsmittel <sup>5)</sup>	50	0,75
Mit Wasser eingestellter Feststoffgehalt: 66 % bis 71 % (s. Tabelle 3)		
Mit Natronlauge eingestellter pH-Wert der Farben: 8,5 - 9,5		

<sup>1)</sup> Amazon 88, Fa. Kaolin International B. V.; Holland

<sup>2)</sup> Hydrocarb 90, Fa. Omya; Deutschland und Plüss Staufer; Schweiz

<sup>3)</sup> Baystal P 8588, Polymer Latex GmbH; Deutschland

<sup>4)</sup> Blankophor P flüssig, Bayer AG; Deutschland

<sup>5)</sup> Calciumstearat, Fa. Henkel KGaA; Deutschland

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Rheologie und zum Anfangs-Wasserabgabevermögen unter dynamischen Meßbedingungen mit jeweils 0,3 Teilen Cobinder bezogen auf 100 Teile Pigment sind Tabelle 3 zu entnehmen.



**Tabelle 3: Rheologie und Anfangs-Wasserabgabevermögen (WAV) von Streichfarben im Vergleich**

Nr.	Probe <sup>1)</sup>	FSG [%] Farbe <sup>2)</sup>	Anteil Cobinder <sup>3)</sup>	Viskosität 1 [mPa.s] <sup>4)</sup>	Viskosität 2 [mPa.s] <sup>5)</sup>	Immobilisierung		Dynam. WAV bei 5 bar <sup>6)</sup>  [mg/min x cm <sup>2</sup> ]
						Zeit [s]	FSG [%]	
1	ohne Cobinder	69,8	0	580	666	10	70,3	> 100
2	Walocel CRT 5 G (Nullprobe)	69,8	0,5	615	691	105	71,1	50
3	SEC 1	69,8	0,5	492	428	60	71,0	46
4	SEC 4	69,8	0,5	474	418	60	71,1	48
5	SEC 3	69,8	0,5	564	499	60	70,9	49
6	SEC 2	69,8	0,5	492	421	60	71,0	42
7	ohne Cobinder	71,1	0	1002	1443	10	71,5	> 100
8	Walocel CRT 5 G (Nullprobe)	71,2	0,5	1050	1585	240	73,1	46
9	SEC 1	71,2	0,5	703	629	50	72	36
10	Walocel CRT 5 G (Nullprobe)	66,2	1,2	420	391	20	67,0	45
11	SE-Guar	66,4	1,2	291	276	30	67,2	40
12	HPSE-Guar	66,2	1,2	279	258	30	67,4	42
13	CM-Guar (Nullprobe)	66,4	1,2	354	337	30	67,1	58
14	HPSEC	66,4	1,2	347	311	20	67,2	43

- 1) Probenbezeichnung s. Tabelle 1
  - 2) Feststoffgehalt der Farbe
  - 3) Anteil an Cobinder in der in Tabelle 2 aufgeführten Formulierung
  - 4) Low-Shear Haake CV 100, Viskosität Hochlauf bei einer Scherrate von  
5       Gamma Punkt = 300 1/s
  - 5) Low-Shear Haake CV 100, Viskosität nach 10 min Scherzeit bei einer  
      Scherrate von Gamma Punkt = 300 1/s
  - 6) Wasserabgabevermögen (WAV) bei 5 bar zum Zeitpunkt  $t = 0$  min [= sofort]
- 10       Grundsätzlich geht die Tendenz bei der Herstellung gestrichener grafischer Papiere dahin, Streichfarben mit möglichst geringem Wassergehalt, also hohem Feststoffgehalt, einzusetzen. Energieeinsparungen beim Trocknen, höhere Durchsätze sowie voluminösere Strichschichten lassen sich so realisieren. Um die Fließfähigkeit einer solchen Farbe zu gewährleisten, sollten die Viskosität und die Wasserabgabe, insbesondere die Anfangs-Wasserabgabe einer Streichfarbe, niedrig sein. Damit läßt sich
- 15       die Gefahr eines plötzlichen Anstiegs der Viskosität und damit des Feststoffgehaltes der Streichfarbe beim Beschichtungsvorgang minimieren. Liegt die Wasserrückhaltung der Farbe in einem kritischen Bereich, können die unter dem Streichaggregat wirksamen Druckimpulse von ca. 2 - 4 bar dazu führen, daß, bedingt durch ein zu
- 20       schnelles Eindringen des Wassers ins Papier, der Feststoffgehalt unter dem Rakel sprunghaft ansteigt. Es kommt dann zum sog. Schaberüberkochen oder zu Bartbildungen, also Ablagerungen der Streichfarbe am Streichaggregat, Rakelstreifen oder Abrissen der Papierbahn.
- 25       Nach dem Beschichtungsvorgang kommt es, bedingt durch die Immobilisierung der Streichfarbe, dazu, daß sämtliche Transportvorgänge von in der Formulierung vorliegenden Rezepturbestandteilen unterbunden werden. Dauert dieser Vorgang zu lang, können Migrationsvorgänge sowohl ins Papier als auch an die Paperoberfläche ausgelöst werden, was unter Umständen zu Qualitätseinbußen beim Bedrucken (z.B.
- 30       Mottling) führen kann.

Bei den hier durchgeführten Versuchen zur Untersuchung der Wasserrückhaltung von Streichfarben wurde eine dynamische Meßmethode, so wie sie in der Literatur beschrieben wird (siehe D. W. Jones et al. in: Das Papier, 50 (3) (1996) S. 97 - 106) verwendet. Dabei wird so vorgegangen, daß die zu untersuchende Streichfarbe in die  
5 vorgeannte Meßzelle eingegeben und unter definierten Bedingungen geschert wird. Die abgegebene Wassermenge wird dabei als Funktion des momentan in der Farbe vorliegenden Feststoffgehaltes aufgenommen. Der Wert für die abgegebene Wassermenge zum Zeitpunkt  $t = 0$  wird als Anfangs-Wasserabgabe bezeichnet. Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, daß die mit Sulfoethylcelluloseethern formulierten Streichfarben (lfd. Nr. 3 - 6) ein gegenüber dem Standard (Walocel CRT 5 G (= Stand der  
10 Technik)) verbessertes dynamisches Wasserabgabevermögen bei 5 bar besitzen. Im Vergleich zu mit CMC rezeptierten Streichfarben kommt es überraschenderweise bei Zusatz von sulfoethylierten Polysacchariden wie z.B. Sulfoethylcellulose, Hydroxypropyl-Sulfoethylcellulose, Sulfoethylguar, Hydroxypropyl-Sulfoethylguar (s. Tabelle 3) u.a. zu einer verflüssigenden Wirkung in der Streichfarbe. Dabei liegen  
15 die Produkte in der Wasserrückhaltung auf einem konstant hohen Niveau. Dabei fällt auf, daß die ermittelten Viskositäten noch deutlich unter denen der unverdickten Streichfarbe liegen (vergl. Tabelle 3, lfd. Nr. 1 mit Nr. 3 bis 6 und lfd. Nr. 7 mit Nr. 9). Insbesondere bei hochpigmentierten, besonders kritischen Formulierungen, wie sie unter Nr. 7 - 9 bezeichnet werden, führt dies zu den weiter oben bezeichneten  
20 Vorteilen. Beispiel Nr. 8 zeigt, daß das Wasserabgabevermögen der mit Sulfoethylcellulose formulierten Streichfarbe deutlich unter dem des Standards (siehe lfd. Nr. 8 und 9) liegt. Trotz eines ähnlichen Viskositätsniveaus der wäßrigen Lösungen (siehe Tabelle 4) liegt die Viskosität der mit SEC verdickten Streichfarbe deutlich unter  
25 dem Niveau der Referenzprobe und der unverdickten Farbe.

Im Gegensatz zur Referenzprobe (Walocel CRT 5 G [Tabelle 3, lfd. Nr. 2 und 8]) kommt es darüber hinaus bei Einsatz der mit Sulfoethylcelluloseethern formulierten Streichfarben zu einer schnelleren Immobilisierung der Farbe. Damit wird die Gefahr  
30 von Migrationsvorgängen von z.B. Bindemittelanteilen an die Strichoberfläche minimiert.

Mit den in Tabelle 4 bezeichneten Produkten wurden Maschinenversuche auf einer Streichanlage durchgeführt.

5      **Tabelle 4:      Kenndaten der für Maschinenversuche verwendeten Cobinder**

Nr.	Muster	Viskosität [mPa.s] <sup>1)</sup>	DS-SE <sup>2)</sup>	Salzgehalt [%]	pH
1	Walocel CRT 5 G (CMC) <sup>4)</sup> (Nullprobe)	990	0,77	< 0,5	10,3
2	Walocel CRT 3 G (CMC) <sup>4)</sup> (Nullprobe)	406	0,82	< 1	7,7
3	SEC 1 <sup>5)</sup>	805	0,70	< 1	8,6
4	Hydroxypropyl- Sulfoethylcelluloseether	363	0,2 [MS: 2,1]	<1	6,0
5	SEC 6 <sup>5)</sup>	323	0,75	< 0,5	6,6

1) Brookfield RVT, 100 UpM, T = 25°C, atro, c = 10 %, Soll-Viskosität: 800 bis 1600 mPa.s (Nr. 1 + 3) bzw. 300 - 450 mPa.s (Nr. 2, 4, 5)

10      2) Substitutionsgrad durch Sulfoethyl- bzw. Hydroxypropylgruppen (MS)

3) pH-Wert an 10 %igen Lösungen

4) Handelsware der Wolff Walsrode AG

5) Sulfoethylcelluloseether

15      Hierbei wurden als Standards die Produkte Walocel CRT 5 G und Walocel CRT 3 G (beides Carboxymethylcelluloseether) verwendet. Diese wurden im Vergleich zu Sulfoethylcelluloseethern (SEC 1 und 6) bzw. Hydroxypropyl-Sulfoethylcelluloseether (HPSEC) untersucht. Die Cobinder wurden in die in Tabelle 5 bezeichnete Standardformulierung in eine bereits vordispergierte Pigment-Slurry mit den unten bezeichneten Additiven eingearbeitet.

20

- Als Rohpapier wurde ein holzhaltiges LWC-Papier ( $36 \text{ g/m}^2$ ) eingesetzt. Bei Geschwindigkeiten der Streichmaschine von ca.  $1.600 \text{ m/min}$  wurden jeweils ca.  $9 \text{ g/m}^2$  Streichfarbe auf die Paperoberfläche aufgetragen. Der Auftrag erfolgte beidseitig (zunächst Sieboberseite, dann Siebseite) mit einem Rakelsystem (Stiff-Blade). Eine Beschränkung auf derartige Auftragssysteme ist damit jedoch nicht verbunden. Andere Auftragsaggregate, wie z.B. Walzen-, Jet- oder Sprühaggregate sind prinzipiell einsetzbar.
- 10 Die beschichteten Papiere wurden anschließend getrocknet und satiniert und im Rollen-Offset-Verfahren bedruckt. Die Ergebnisse zur Rheologie, Immobilisierung und zum dynamischen Wasserabgabevermögen gibt Tabelle 6 wieder.

Tabelle 5: Maschinenversuche / Rezeptur<sup>1)</sup>

Nr.	Rezeptur <sup>5)</sup>	FSG <sup>2)</sup> [%]	Versuchsbezeichnung <sup>3)</sup>				
			V1	V2	V3	V5	V6
1	Hydrocarb 90 MHH	78	70	70	70	70	70
2	Amazon 88	72	30	30	30	30	30
3	Baystal P 8588	50	12	12	12	12	12
4	Walocel CRT 5 G	10	0,50	-	-	-	-
5	SEC 1	10	-	0,50	-	-	-
6	HPSEC <sup>2)</sup>	10	-	-	0,50	-	-
7	Walocel CRT 3 G	14	-	-	-	0,50	-
8	SEC 6	14	-	-	-	-	0,50
9	Blancophor P	100	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
10	Calciumstearat	50	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Gesamt			113,6	113,6	113,8	113,6	113,6
FSG-Soll <sup>4)</sup> :			69,0 %				
eingestellter pH-Wert:			8,5 - 9,0				

5     <sup>1)</sup> Soll-Geschwindigkeit: 1600 m/min

Auftrag für Ober- und Siebseite: 9 g/m<sup>2</sup>

Feuchte für Ober- und Siebseite: 4 bzw. 5,5 %

Blade (SB): 0,457/40° (Spitze 3°)

Trocknungsverlauf IR/AIF: nach 1. IR Pause (+ AIF fallend)

10     Kalandr: 600 m/min; Nip: 11, N/mm: 160, Temperatur (H1/H2): 90/90°C

<sup>2)</sup> FSG ≡ Feststoffgehalt, der überall zunächst für die Siebseite eingestellt wurde

<sup>3)</sup> V1 enthält Walocel CRT 5 G (Standard) vergl. mit V2 (SEC 1 als Cobinder);  
V5 enthält Walocel CRT 3 G (Standard) vergl. mit V3 (HPSEC) und V6 (SEC 6 als Cobinder)

15

- 4) FSG  $\equiv$  Feststoffgehalt, der überall zunächst für die Sieboberseite eingestellt wurde
- 5) Rezepturbestandteile wurden über die in Tabelle 2 bezeichneten Hersteller bezogen.

5

Anders als bei den Vorversuchen zur Ermittlung des Wasserabgabevermögens unter dynamischen Meßbedingungen wurde mit den Praxisversuchen das Ziel verfolgt, Streichfarben mit möglichst hohem Feststoffgehalt einzustellen, um so das Laufverhalten beim Beschichtungsvorgang unter realistischen Bedingungen beurteilen zu können. Dabei wurde zunächst versucht, die Streichfarben mit einem Feststoffgehalt von 69,0 % auf die Papieroberfläche zu applizieren. Bei der zunächst durchgeführten Beschichtung der Sieboberseite mußte der Feststoffgehalt während des Versuches zurückgenommen werden, da es zu rheologischen Problemen durch Schaberüberkochen u. ä. kam. Für die Beurteilung der Muster untereinander sind daher die Ergebnisse zur Beschichtung der Siebseite (SS) heranzuziehen (Tabelle 6).

10  
15

**Tabelle 6: Ergebnisse zur Rheologie und zum dynamischen Wasserabgabevermögen (WAV) der für Maschinenversuche eingesetzten Streichfarben**

Nr.	Probe <sup>1)</sup>		FSG <sup>2)</sup>	Differenz FSG <sup>6)</sup>	Visko- sität 1 <sup>3)</sup>	Visko- sität 2 <sup>4)</sup>	Immobilisie- rung		Dynam. WAV bei 3 bar
			[%]	[%]	[mPa.s]	[mPa.s]	Zeit [s]	FSG [%]	[mg/min · cm <sup>2</sup> ] <sup>5)</sup>
1	Walocel CRT 5 G (Referenz- probe)	V1B SS	65,7	-	204	189	130	67	39
2	SEC 1	V2 SS	67,3	+ 1,6	187	176	60	68	55
3	Walocel CRT 3 G (Referenz- probe)	V5 SS	65,4	-	182	175	105	68	50
4	HPSEC	V3 SS	67,1	+ 1,7	204	195	90	68	45
5	SEC 6	V6 SS	67,3	+ 1,9	225	221	78	66	53

5

1) Muster siehe Tabelle 5; SS = Siebseite

2) Feststoffgehalt der Farbe

3) Low-Shear Haake CV 100, Viskosität Hochlauf bei Gamma-Punkt = 300 1/s

4) Low-Shear Haake CV 100, Viskosität nach 10 min Scherzeit bei Gamma-Punkt  
= 300 1/s

10

5) Wasserabgabevermögen (WAV) bei 3 bar zum Zeitpunkt t = 0

6) Feststoffgehaltsdifferenz zur Referenzprobe

Alle Angaben zum Feststoffgehalt (FSG), zum pH-Wert und zur Viskosität beziehen  
sich auf den Endwert (≡ Siebseite) am Auftragsaggregat.

15

Die Ergebnisse der Vorversuche, wonach mit Sulfoethylcellulosederivaten geringere  
Verdickungsleistungen bzw. stärker verflüssigende Effekte verbunden sind, werden



bestätigt. Die Ergebnisse der mit SEC Nr. 1, SEC Nr. 6 und HPSEC durchgeführten Versuche (siehe Tabelle 6, lfd. Nr. 2, 4, 5) zeigen, daß sich überall höhere Feststoffgehalte von ca. 1,5 - 2 % einstellen lassen. Dabei werden im Vergleich zu den jeweiligen Referenzproben (siehe Tabelle 6, lfd. Nr. 1 und 3) praktisch identische Farbviskositäten erhalten. Während das dynamische Wasserabgabevermögen bei 3 bar überall ähnliche Werte liefert, ist der Einsatz von mit Sulfoethylcellulosederivaten verdickten Streichfarben mit deutlich geringeren Immobilisierungszeiten verbunden. Auf die diesbezüglichen Vorteile bei der Trocknung bzw. der nachfolgenden Beschichtung wurde oben bereits hingewiesen.

10

Während zu Beginn der Beschichtungsversuche die Feststoffgehalte durch Zusatz von Wasser reduziert werden mußten, um Probleme während der Applikation durch Ablagerungen am Auftragsaggregat (z.B. sog. Schaberüberkochen, Stalagmitenbildung etc.) zu vermeiden, war der Farbauftrag der Siebseite mit einem gleichmäßigen Laufverhalten der Papierbahn verbunden. Die Feststoffgehalte für die Beschichtungsversuche der Siebseite waren während des gesamten Versuches praktisch konstant (siehe Tabelle 7, Vergleich von Start und Ende).

15

**Tabelle 7: Maschinenversuche<sup>3)</sup> / Ergebnisse Siebseite <sup>1)</sup> (≡ Versuchsende)**

Nr.	Cobinder	Versuch	Feststoff- gehalte [%]		Viskosität <sup>2)</sup> [mPa.s]		Auftrag [g/m <sup>2</sup> ]	Feuchte [%]
			Start	Ende	Start	Ende		
1	Walocel CRT 5 G (Referenzprobe)	V1B	66,1	66,0	380	370	9,0	5,5
2	SEC 1	V2	67,5	67,3	330	350	9,0	5,4
3	Walocel CRT 3 G (Referenzprobe)	V5	65,9	65,4	390	360	9,3	5,3
4	HPSEC	V3	67,2	67,1	370	390	8,9	5,4
5	LP-S-32172	V6	67,4	67,3	470	460	9,3	5,6

<sup>1)</sup> Ergebnisse für die Siebseite (≡ Versuchsende)

5        pH-Werte der Farben überall 8,6 - 8,8; Vergl. Nr. V1B (Nullprobe) mit V2; V5 (Nullprobe) mit V3 und V6

<sup>2)</sup> Viskosität mittels Brookfield RVT, 100 UPM, T= 28°C

<sup>3)</sup> Streichmaschinen-Geschwindigkeit: 1600 m/min

10       Die Ergebnisse der Papierprüfungen am unkalandrierten und kalandrierten Papier sind in Tabelle 8 und 9 aufgeführt.

**Tabelle 8: Ergebnisse der Papierprüfungen am unkalandrierten  
Papier/VESTRA (Siebseite) ( $\equiv$  Versuchsende) <sup>1)</sup>**

Standardprüfung	Vorschrift	V1B	V2	V3	V5	V6
Flächengewicht [g/m <sup>2</sup> ]	DIN ISO 536	57,1	57,6	57,3	57,9	58,0
Weiß R457 [%]	DIN 53145 I/2	78,2	78,1	78,2	78,5	78,1
Dicke [ $\mu$ m]	DIN EN 20534	68	68	67	68	68
Gelbwert	DIN 6167	4,30	4,35	4,64	4,26	4,31
Opazität [%]	DIN 53 146	92,59	92,47	92,43	92,95	92,56
Farbmessung L*	DIN 5033	91,83	91,78	91,95	91,97	91,80
a*		- 0,70	- 0,70	- 0,70	- 0,60	- 0,68
b*		2,45	2,51	2,67	2,42	2,48
Spezif. Volumen [cm <sup>3</sup> /g]	DIN 53 105	1,19	1,17	1,17	1,17	1,17
Blattdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	DIN EN 20 534	0,84	0,85	0,85	0,85	0,86
Rauhigkeit [ $\mu$ m]	DIN ISO 8791-4	4,51	4,37	4,11	4,31	4,12
Glanz Tappi 75° [%]	Tappi 480 OM 92	18,5	19,0	18,8	18,4	18,9

- 5 Ergebnisse für die Siebseite ( $\equiv$  Versuchsende) Vergl. Nr. V1B (Nullprobe) mit V2;  
V5 (Nullprobe) mit V3 und V6

**Tabelle 9: Ergebnisse der Papierprüfungen am kalandrierten  
Papier/VESTRA (Siebseite) ( $\equiv$  Versuchsende) <sup>1)</sup>**

Standardprüfung	Vorschrift	V1B	V2	V3	V5	V6
Flächengewicht [g/m <sup>2</sup> ]	DIN ISO 536	57,4	56,9	56,5	56,7	56,4
Weiß R457 [%]	DIN 53145 I/2	76,2	76,0	75,8	76,3	76,2
Dicke [ $\mu$ m]	DIN EN 20534	52	52	53	51	51
Gelbwert	DIN 6167	4,93	5,13	5,49	5,13	5,03
Opazität [%]	DIN 53 146	91,29	91,42	91,14	91,57	90,99
Farbmessung	DIN 5033	91,10	91,05	91,07	91,16	91,08
L*		- 0,78	- 0,78	- 0,88	- 0,74	- 0,78
a*		2,82	2,90	3,15	2,91	2,87
b*						
Spezif. Volumen [cm <sup>3</sup> /g]	DIN 53 105	0,90	0,92	0,93	0,90	0,90
Blattdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	DIN EN 20 534	1,11	1,09	1,07	1,11	1,11
Rauhigkeit [ $\mu$ m]	DIN ISO 8791-4	1,39	1,54	1,47	1,45	1,37
Glanz Tappi 75° [%]	Tappi 480 OM 92	58,8	56,9	54,0	55,4	57,2

- 5 <sup>1)</sup> Ergebnisse für die Siebseite ( $\equiv$  Versuchsende) Vergl. Nr. V1B (Nullprobe) mit V2; V5 (Nullprobe) mit V3 und V6

Die Unterschiede zwischen den Mustern liegen überall innerhalb der für die Papierprüfungen geltenden Standardabweichungen.

Die mit unterschiedlichen Cobindern formulierten Streichfarben bzw. damit beschichteten Papiere wurden anschließend im Rollen-Offset bedruckt. Die Ergebnisse der Bedruckbarkeitsprüfungen gehen aus Tabelle 10 hervor.

5      **Tabelle 10: Ergebnisse der Offsetandrucke**

Prüfung	Papiermuster <sup>1)</sup>				
	V1B	V2	V3	V5	V6
Druckglanz [%]	26	24	23	26	24
optische Dichte [%]	1,45	1,45	1,39	1,43	1,42
Trockenrupfen [cm/s] <sup>2)</sup>	vereinzelte	vereinzelte	vereinzelte	vereinzelte	vereinzelte
Naßrupfen [cm/s]	vereinzelte	vereinzelte	vereinzelte	vereinzelte	vereinzelte
Wegschlagtest <sup>3)</sup>	300	300	300	300 - 600	300
Mottlingtest <sup>4)</sup>	2	1	0	2	1
Blistertest	kein Blistern	kein Blistern	kein Blistern	kein Blistern	kein Blistern

<sup>1)</sup> Ergebnisse Siebseite; Farbe: 408020; zu vergleichen sind: V1B (Standard) mit V2; V3 mit V5 (Standard) und V6

10      <sup>2)</sup> Farbe: 408002

<sup>3)</sup> Farbe: 520068

<sup>4)</sup> Farbe: 408010; 0 = kein Mottling, 1 = geringes Mottling, 2 = leichtes Mottling

5) Rollen-Offset, 54 g/m<sup>2</sup> beidseitig gestrichen und satiniert, Rollenbreite: 0,57 m (76iger Hülsen), Typ: Rotoman C (MAN), Geschwindigkeit: 25.000 Bögen/h (ca. 4,4 m/s), Trocknerlänge 10 m (3 Abteilungen), Farbwerke: 4/Schön und

15

Wiederdruck, Farbfolge: schwarz/cyan/magenta/gelb (Huber-Standard-LWC-Farben [Michael Huber GmbH, München]), Feuchtmittelzusammensetzung: Isopropanol-Anteil 13 % (pH-Wert = 4,8) (Feuchtmittelzusatz Hydrofix A 8085-09, 2 %)

5

Hinsichtlich des Glanzes werden für die Siebseite Werte von minimal 23 % und maximal 26 % erhalten. Die Werte für die optische Dichte liegen im Bereich von 1,39 bis 1,45 und zeigen damit nur geringe Unterschiede. Die Standardfarbe Nr. 408002 führt bei allen Papieren zum Ausbrechen einzelner Strichteilchen. Dagegen  
10 rupft die weichere Farbe mit der Nr. 408001 nicht. Die Rupffestigkeit der Papiere liegt überall im kritischen Bereich. Eine Differenzierung der Muster untereinander ist jedoch nicht möglich, da sich diese in ihrer Qualität auf einem einheitlichen Niveau befinden. Alle Papiere zeigen ein schnelles Wegschlagverhalten, das sich positiv auf die Farbtrocknung auswirkt.

15

Bei der Beurteilung des Druckausfalls werden die mit V2 und V6 bezeichneten Versuche besonders positiv beurteilt. Insbesondere die mit Hydroxypropyl-Sulfoethyl-cellulose formulierte Farbe (V3) zeigt hier Vorteile beim Bedrucken.

20

Im Rahmen der für die Versuche festgelegten Bedingungen (120 - 150°C Bahntemperatur) wurde bei keinem der Versuche das als Blistering bezeichnete plötzliche Austreten von Wasserdampf aus der Strichoberfläche bzw. dem Rohpapier beobachtet.

**Patentansprüche**

1. Wäßrige Formulierung zur Oberflächenpräparation von Papier und Karton mit einem Cobinder auf Polysaccharidbasis, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierung als Cobinder einen wasserlöslichen, mit Sulfoalkylgruppen, insbesondere Sulfoethylgruppen veretherten Celluloseether enthält.
2. Wäßrige Formulierung zur Oberflächenbeschichtung von Papier und Karton nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Cobinder um einen Sulfoethylcelluloseether mit einem Substitutionsgrad durch Sulfoethylgruppen von kleiner als 1,2, vorzugsweise bei Sulfoethylcellulose 0,2 bis 0,9 bzw. bei Mischethern 0,005 bis 0,9 handelt.
3. Wäßrige Formulierung zur Oberflächenbeschichtung von Papier und Karton nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem mit Sulfoethylgruppen veretherten Cellulosederivat um Carboxymethyl-Sulfoethylcellulose, Methyl-Sulfoethylcellulose, Methylhydroxyalkyl-Sulfoethylcellulose, Methylhydroxypropyl-Sulfoethylcellulose, Hydroxy-ethyl-Sulfoethylcellulose oder Hydroxypropyl-Sulfoethylcellulose handelt.
4. Wäßrige Formulierungen zur Oberflächenbeschichtung von Papier und Karton gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Cobinder um Sulfoethylcellulose mit einem Substitutionsgrad durch Sulfoethylgruppen von 0,3 bis 0,75 oder Carboxymethyl-, Methyl-, Methylhydroxyethyl-, Methylhydroxypropyl-, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropyl-Sulfoethylcellulose mit einem Substitutionsgrad durch Sulfoethylgruppen von 0,01 - 0,7, insbesondere von 0,1 - 0,7 handelt.
5. Wäßrige Formulierung zur Oberflächenbeschichtung von Papier und Karton gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die For-

mulierung mindestens ein Pigment, insbesondere Calciumcarbonat, Kaolin, Gips, Titandioxid oder Gemische hiervon enthält.

- 5      6.      Wäßrige Formulierungen zur Oberflächenbeschichtung von Papier und Karton gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierung pigmentfrei ist und den Cobinder allein oder zusammen mit anderen Hilfsmitteln enthält.
  
- 10     7.      Wäßrige Formulierung zur Oberflächenbeschichtung von Papier und Karton nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der als Cobinder eingesetzte Sulfoethylcelluloseether in einer wäßrigen Lösung mit einer Konzentration von 0,1-30%, insbesondere 0,1-15%, eingesetzt wird.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/06576

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D21H19/34 D21H19/52 C09D101/26 C09D101/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 759 853 A (SMITH, J.W. ) 21 August 1956 (1956-08-21) column 2, line 37 - line 45 column 4, line 53 - line 75	1,2,4,5, 7
Y	---	1-4
X	US 2 776 911 A (GREGORY, G.P.) 8 January 1957 (1957-01-08) example 6	1,2,4,5, 7
A	the whole document	1-7
Y	---	1-4
Y	US 5 278 304 A (KNIEWSKE REINHARD ET AL) 11 January 1994 (1994-01-11) column 3, line 8 -column 4, line 1	1-4
A	---	1-4
A	EP 0 601 404 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 15 June 1994 (1994-06-15) the whole document	1-4
	-----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 January 2000

Date of mailing of the international search report

18/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bernardo Noriega, F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/06576

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2759853	A	21-08-1956	NONE	
US 2776911	A	08-01-1957	NONE	
US 5278304	A	11-01-1994	DE 4113892 A CA 2067015 A DE 59206727 D EP 0511540 A JP 5178901 A	29-10-1992 28-10-1992 14-08-1996 04-11-1992 20-07-1993
EP 0601404	A	15-06-1994	DE 4241289 A AT 159535 T CN 1093372 A,B DE 59307567 D FI 935467 A JP 6211901 A US 5455341 A	09-06-1994 15-11-1997 12-10-1994 27-11-1997 09-06-1994 02-08-1994 03-10-1995

ENCLOSURE NO. 1-2-0-4492-1002

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06576

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2759853	A	21-08-1956	KEINE		
US 2776911	A	08-01-1957	KEINE		
US 5278304	A	11-01-1994	DE	4113892 A	29-10-1992
			CA	2067015 A	28-10-1992
			DE	59206727 D	14-08-1996
			EP	0511540 A	04-11-1992
			JP	5178901 A	20-07-1993
EP 0601404	A	15-06-1994	DE	4241289 A	09-06-1994
			AT	159535 T	15-11-1997
			CN	1093372 A,B	12-10-1994
			DE	59307567 D	27-11-1997
			FI	935467 A	09-06-1994
			JP	6211901 A	02-08-1994
			US	5455341 A	03-10-1995